

含吡啶羧酸钐配合物的合成及荧光性能的研究

史天柱 韩春英 张丽丹* 李增和 董兆龙

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 以 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(H_2bpdc)、对苯二甲酸(H_2bdc)、 H_2O 为原料,采用水热法合成了一种新的双核吡啶羧酸类配位聚合物 $[\text{Sm}_2(\text{bpdc})(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$,该配合物晶体呈透明片状。讨论了反应物单体配比、溶剂量、不同温度以及体系 pH 对配合物合成的影响,确定最佳合成条件为:反应物配比 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2bpdc 和 H_2bdc 物质的量之比为 2:2:1,溶剂为 5 mL 去离子水, pH = 5, 160 °C 恒温 72 h, 降温速度 2 °C/h。X-射线单晶衍射、TGA 及荧光性能测试结果表明:该晶体属于单斜晶系, C2/c 空间群;热稳定性较好,骨架在 418 °C 以下可以稳定存在;具有良好的荧光特性, Sm^{3+} 离子发生高效辐射跃迁。

关键词: 水热法; 双核配合物; 吡啶羧酸; 荧光性能

中图分类号: O622

引言

稀土配合物因为其多变的拓扑结构日益受到人们的关注,它以合成功能性材料为目标,选择金属模板和有机配体配件,通过控制其反应条件合成目标产物,在荧光材料^[1-2]、非线性光学材料^[3-4]以及催化^[5-6]等领域均有广泛的应用前景。含氮氧类的配体中,吡啶羧酸类配体具有含氮的杂环和羧酸基团,即同时有可参与配位的 N 和 O 原子,具有配位模式多样化和柔韧性较好的优点^[7]。常用的中心金属离子主要有过渡金属离子和稀土金属离子两种,稀土金属具有配位数高且配位方式灵活多变等特性,更有利于形成多样的骨架结构及堆积形式。其中,2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(H_2bpdc)同时含有 2 个 N 原子和 4 个 O 原子,能够在不同的条件下自组装形成多种配位模式,是一个配位能力很强的桥连配体,常被用作合成配位聚合物的单体。目前,一系列基于 H_2bpdc 的稀土配合物大多通过水热法合成^[8-11]。

迄今,针对以 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(H_2bpdc)和对苯二甲酸(H_2bdc)为双配体配位聚合物合成条件的系统研究报道较少,本文首次通过水热法

合成了一种新物质,即具有双核双配体的稀土配位聚合物 $[\text{Sm}_2(\text{bpdc})(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$,并对配合物的 IR、XRD、TGA 以及荧光性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

六水合氯化钐,分析纯;氢氧化钠,化学纯;对苯二甲酸,分析纯;以上均为北京市化学试剂厂。1,10-邻菲罗啉,化学纯,天津市化学试剂二厂;盐酸,分析纯,北京化工厂;高锰酸钾,分析纯,北京益利精细化学品有限公司。

1.2 配位聚合物 $[\text{Sm}_2(\text{bpdc})(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的合成

将六水合氯化钐(0.3 mmol)、2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(0.3 mmol)、对苯二甲酸(0.15 mmol)和 5 mL 去离子水加入容积为 15 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,用 NaOH (1 mol/L)调节体系 pH = 5,在 160 °C 下恒温反应 72 h,以 2 °C/h 匀速降温至室温,得到无色透明片状晶体。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱测试

使用 Magna-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),对产物晶体进行红外光谱测试, KBr 压片,扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} 。

1.3.2 X 射线衍射分析

粉末相组成使用 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(日本岛津公司),对配位聚合物粉末进行 XRD

收稿日期: 2013-12-20

第一作者: 男, 1989 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangld@mail.buct.edu.cn

测试分析,扫描步长 0.02° , 2θ 角范围 $5^\circ \sim 50^\circ$ 。

晶体结构使用 Smart Apex 型单晶 X-射线衍射仪对配位聚合物进行晶体结构测定(德国 Bruker 公司),利用石墨单色器测得衍射强度与晶胞参数等数据(波长 $\lambda = 0.071073$ nm 的 Mo $K\alpha$ 射线, $273(2)$ K),并用 ω -扫描技术,对所收集的数据进行经验吸收校正,所得结果采用 Shelxtl-97 程序以直接法解析,用全矩阵最小二乘法修正。

1.3.3 热稳定性测试

使用 Pyris 6 型应用热重分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司),在空气气氛下对配位聚合物进行 TG 曲线测试,温度范围 $25 \sim 1000^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.4 荧光性能测试

使用 F-4500 FL 型荧光光谱仪(日本日立公司),对配位聚合物进行荧光性能测试。主要技术指标为波长范围 $200 \sim 750$ nm,扫描速度 1200 nm/min,波长精度 ± 2 nm,分辨率 1.0 nm。

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物合成的影响因素

2.1.1 反应单体配比

反应单体的配比在金属配合物合成的过程中,不但会对镧系金属离子配位模式和配位数的变化有影响,而且配合物的产率和形貌也有很大不同。控制反应单体的比例和金属离子的数量,这对能否合成目标产物非常重要。

如表 1 所示,不同的配比直接影响反应结果,只有配比为 $n(\text{Sm}^{3+}):n(\text{bpdc}^{2-}):n(\text{bdc}^{2-}) = 2:2:1$ 时,能够合成出大量规则的片状晶体,其他配比则不能生成配合物晶体。

表 1 反应单体比对聚合物合成的影响

Table 1 The ratio of the reactants in the coordination polymer synthesis

编号	$n(\text{Sm}^{3+}):n(\text{bpdc}^{2-}):n(\text{bdc}^{2-})$	实验现象
1	1:1:1	大量白色粉末,几乎没有晶体
2	1:1:2	晶形不好,杂质明显较多,不易分离
3	2:1:1	晶体碎小,不能测试
4	2:2:1	大量片状晶体

2.1.2 溶剂量

高温水热(溶剂热)反应中,作为反应介质的溶

剂,将不溶或难溶的反应物溶入其介质中,进行均相反应。体系溶剂的用量,将会对反应物浓度、反应体系填充度发生影响。本实验所用溶剂为去离子水,当体积为 5 mL 时所得晶体产率最高且晶体的形貌较为规则;当体积为 7 mL 时只有极少量的极小的晶体并有大量白色粉末;当体积为 9 或 12 mL 时,几乎没有晶体生成。因此理想的溶剂和溶剂量为 5 mL 去离子水。

2.1.3 反应温度

在选择体系反应温度时,温度太高既要防止反应物发生氧化还原反应,又要考虑到反应物和生成物的热稳定性;温度太低又不利于配位聚合物的生成。

如表 2 所示,当温度高于或者低于 160°C 时,均得不到目标产物。合适的温度对晶体的合成是非常重要的,所以理想的温度为 160°C 。

表 2 反应温度对聚合物合成的影响

Table 2 The temperature of the reactants in the coordination polymer synthesis

编号	$T/^\circ\text{C}$	实验现象
1	140	大量白色粉末
2	150	大量白色粉末,有少量细碎晶体
3	160	大量片状晶体
4	170	出现烧结块状的结块

2.1.4 pH

反应体系 pH 不但会对反应物的溶解度有直接影响,还能影响体系中晶体的最后生长。控制体系 pH 对吡啶羧酸类配体参加的反应极为重要。pH < 3 ,对苯二甲酸和 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸未能质子化而配位困难;pH > 8 ,金属离子易于发生沉降,不利于反应进行。

如表 3 所示,pH 值对整个体系中晶体的生长是极为关键的。未调 pH 时,配体未能质子化进而配位困难,所以配体能否完全质子化,是配体配位与否的关键,因此理想的 pH 值为 5 。

表 3 pH 值对配位聚合物合成的影响

Table 3 Effect of pH value on the coordination polymer synthesis

编号	pH	实验现象
1	2.5(未调)	大量对苯二甲酸的针状黄色晶体
2	4	晶体碎小,不能分析测试
3	5	大量的形貌极好的片状晶体
4	6	极少晶体,大量沉淀

2.2 配位聚合物的结构及组成

2.2.1 红外光谱

晶体的红外光谱见图1, 3488 cm^{-1} 处有宽峰, 3488 cm^{-1} 为配位水的 O—H 伸缩峰, 3059 cm^{-1} 为不饱和碳的 C—H 伸缩振动吸收, H_2bpdc 在 1715 cm^{-1} 的特征羧基吸收峰消失, 说明 H_2bpdc 和 H_2bdc 完全质子化, C=O 的伸缩振动峰向低波数转移即为 1578 cm^{-1} , 这说明 C=O 完全与金属配位。在该配位聚合物谱图中 1397 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动的特征频率; 在 H_2bpdc 中的 2,2'-联吡啶中环骨架振动为 1578 cm^{-1} 和 1060.0 cm^{-1} , 1447.5 cm^{-1} 和 1423.8 cm^{-1} 的振动峰和变角振动 $\delta(\text{C—H})$ 753 cm^{-1} 和 991.2 cm^{-1} 并没有消失, 所以 2,2'-联吡啶中的两个 N 原子没有参与配位。因此可以判断 H_2bpdc 和 H_2bdc 均参加了配位。

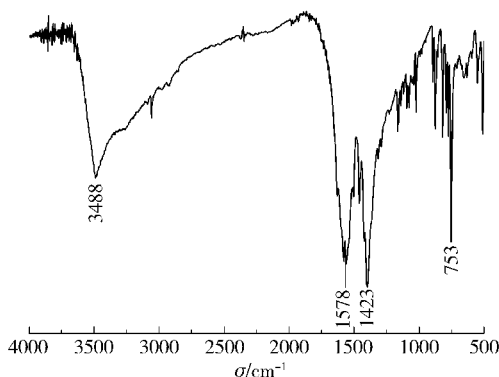


图1 配位聚合物的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of the coordination polymer

2.2.2 XRD 纯度分析

配合物的 XRD 图谱见图2, 与使用晶体数据在晶体画图软件 DIAMOND 上模拟的标准样品谱图进行比较, 样品衍射峰强度几乎一致, 也没有杂质峰出现, 进而证明配合物晶体为纯物质。

2.2.3 晶体结构

经单晶 X-射线衍射分析, 得到配位聚合物的晶胞参数为 $a = 2.4865(2)\text{ nm}$, $b = 0.92038(4)\text{ nm}$, $c = 1.44909(11)\text{ nm}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 124.071(12)^\circ$; $V = 2.7470(3)\text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 2.019\text{ g/cm}^3$, $F(000) = 1744$, 最终一致性因子 $R_1 = 0.0325$, $\omega R_2 = 0.0692$ 。数据经过吸收校正后 $R_{\text{int}} = 0.0432$ 。该晶体属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群。图3为配合物晶体的不对称结构单元图。由图3可以看出, 在这个不对称的结构单元中有 1 个八配位 Sm^{3+} 离子、1 个 bdc^{2-} 、 $1/2$ 个 bpdc^{2-} 和 1 个配位水。配合物中

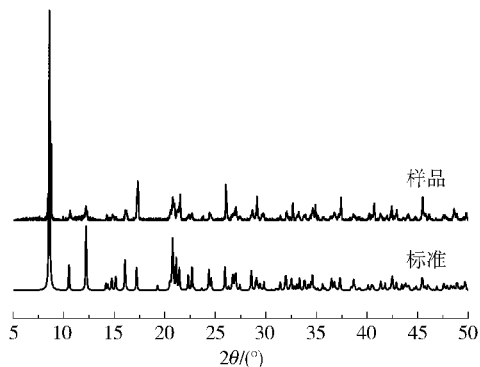


图2 配位聚合物 X-射线衍射对比图

Fig. 2 Simulated and experimental PXRD patterns of the coordination polymer

Sm—O 键的平均键长为 0.2426 nm , Sm^{3+} 与 8 个 O 原子形成配位结构, 分别为 O1, O2, O3, O7, O8, O9, O10 和 O11。bpdc²⁻ 上的羧基的 2 个 O 原子对两个 Sm^{3+} 起着桥连作用, 形成了双核结构, bdc²⁻ 羧基的 O 原子起螯合作用形成链状结构, 两种连接方式结合形成了 3 维框架结构, Sm—Sm 键的平均键长为 0.39787 nm 。

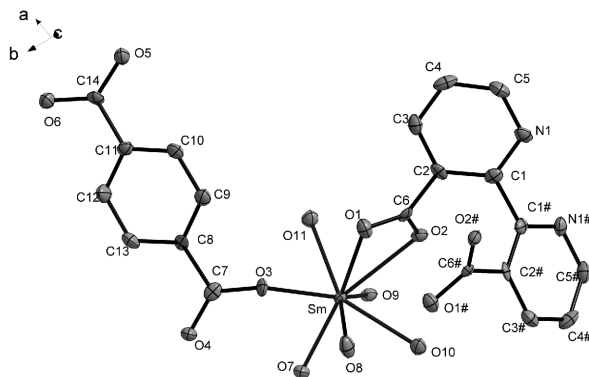


图3 配位聚合物的不对称结构单元

Fig. 3 Asymmetric unit of the coordination polymer

2.3 配合物的热稳定性

配合物的 TG 曲线见图4, 配合物在 $40 \sim 273\text{ }^\circ\text{C}$ 几乎无失重; $273 \sim 418\text{ }^\circ\text{C}$ 失重 4.96% , 对应于结构中 2 个配位水的失去(理论值为 3.96%); $418 \sim 687\text{ }^\circ\text{C}$ 失重 58.18% , 对应于结构中 1 个 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸分子和 2 个对苯二甲酸分子的分解(理论值为 61.63%)。晶格水的不稳定使得测试结果与理论值相差稍大。以上结果表明, 配合物在温度低于 $418\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以稳定存在。

2.4 配合物的荧光特性

配合物的荧光谱图见图5, 在室温条件下 300 nm 紫外光激发, 配合物的特征峰是来自 Sm^{3+} 离子

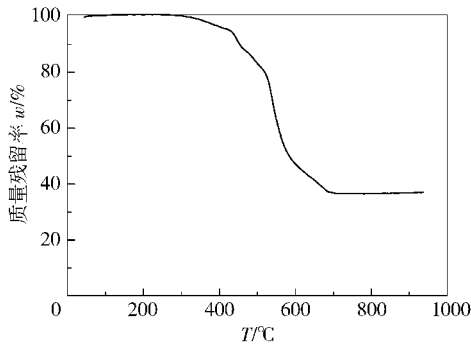


图4 配位聚合物的TG曲线

Fig. 4 TG curve of the coordination polymer

的系列辐射跃迁 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, 这是配体向 Sm^{3+} 离子的有效能量转移; 451、469、489 和 545 nm 处出现 4 个荧光光谱特征峰, 分别对应上述 4 个 Sm^{3+} 离子的高效辐射跃迁。其中 545 nm 处的强度高于 489 nm 处强度, 其比值 $I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2})/I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})$ 约为 1.7, 说明 Sm^{3+} 离子在配合物中不处于对称中心, 这和单晶衍射结果一致; ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 跃迁峰较强, 证明配合物晶体显黄色荧光。

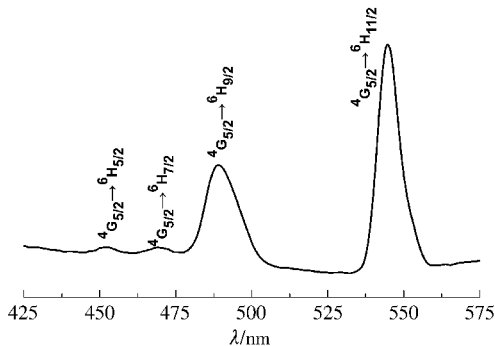


图5 配位聚合物的荧光发射光谱

Fig. 5 Solid-state emission spectra of coordination polymer

3 结论

(1) 采用水热法合成配合物 $[Sm_2(bpd)(bdc)_2(H_2O)_2]_n$ 的最佳反应条件为: 单体配比 $n(Sm^{3+}):n(bpd^{2-}):n(bdc^{2-}) = 2:2:1$, 反应温度 $160^\circ C$, 反应时间 72 h, pH = 5, 溶剂为 5 mL 去离子水。

(2) 合成的双核二羧酸配合物晶体属于单斜晶系、C2/c 空间群, 八配位模式形成的配位几何多面体为轻微扭曲的正四角反棱柱结构; 在温度低于 $418^\circ C$ 可以稳定存在, 且具有良好的荧光特性, 配合物晶体显黄色荧光。

参考文献:

- [1] Ramya A R, Sharma D, Natarajan S, et al. Highly luminescent and thermally stable lanthanide coordination polymers designed from 4-(Dipyridin-2-yl) aminobenzoate: efficient energy transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} in a mixed lanthanide coordination compound[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(16): 8818–8826.
- [2] Yin M C, Sun J T. Synthesis and characterization of two one-dimensional lanthanide coordination polymers [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 381: 50–57.
- [3] Moynihan S, Van Deun R, Binnemans K, et al. Optical properties of planar polymer waveguides doped with organo-lanthanide complexes [J]. *Optical Materials*, 2007, 29(12): 1821–1830.
- [4] Hou H W, Wei Y L, Song Y L, et al. First octameric ellipsoid lanthanide (III) complexes: crystal structure and nonlinear optical absorptive and refractive properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(4): 1323–1327.
- [5] Zhang J, Qiu J S, Yao Y M, et al. Synthesis and characterization of lanthanide amides bearing aminophenoxy ligands and their catalytic activity for the polymerization of lactides[J]. *Organometallics*, 2012, 31: 3138–3148.
- [6] Luo Y J, Li W Y, Lin D, et al. Lanthanide alkyl complexes supported by a piperazine-bridged Bis(phenolato) ligand: synthesis, structural characterization, and catalysis for the polymerization of L-Lactide and rac-Lactide [J]. *Organometallics*, 2010, 29: 3507–3514.
- [7] Zhou Y S, Jiang F, Zhang L J. Structure and fluorescence of two hetero-dinuclear rare earth complexes derived from Schiff-base[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(6): 1080–1084.
- [8] Hu M, Li H F, Yao J Y, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of two 2-D lanthanide-2, 2'-bipyridine-3, 3'-dicarboxylate coordination photoluminescence of a series of lanthanide coordination polymers based on zigzag chains[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2010, 363: 368–374.
- [9] Xu X X, Liu X X, Sun T, et al. Synthesis, structure, and photoluminescence of a series of lanthanide coordination polymers constructed from nitrogen containing organic ligands[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2009, 62: 2755–2763.
- [10] 张玲娟, 韩春英, 张丽丹, 等. 基于吡啶羧酸的铈配合物的合成及性能研究[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2013, 40(5): 29–33.

Zhang L J, Han C Y, Zhang L D, et al. Synthesis and properties of europium complex based pyridine-carboxylic

acid[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2013, 40(5): 29–33. (in Chinese)

[11] Chen K, Dong D P, Sun Z G, et al. A series of novel

lanthanide carboxyphosphonates with a 3D framework structure: synthesis, structure, and luminescent and magnetic properties[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(36): 10948–10956.

Synthesis and fluorescence properties of a samarium complex with a pyridine-carboxylic acid

SHI TianZhu HAN ChunYing ZHANG LiDan LI ZengHe DONG ZhaoLong

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel dinuclear pyridine carboxylic acid coordination polymer, $[\text{Sm}_2(\text{bpdc})(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{H}_2\text{bpdc} = 2,2'$ -bipyridyl-3,3'-dicarboxylate, $\text{H}_2\text{bdc} = 1,4$ -benzenedicarboxylate) has been hydrothermally synthesized. The resulting crystals were colorless transparent sheets. We discuss the influence of the reactant ratio, solvent, temperature and pH on the synthesis. The optimized reaction conditions were found to be a reaction temperature of $160\text{ }^\circ\text{C}$, a reaction time of 72 h, a cooling rate of $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$, $\text{pH} = 5$, with 5 mL of deionized water as solvent, and a molar ratio of $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 2,2'$ -bipyridyl-3,3'-dicarboxylate : 1,4-benzenedicarboxylic acid of 2 : 2 : 1. IR, PXRD, luminescence analysis, TG and single-crystal X-ray diffraction showed that the compound crystallizes in the monoclinic system, space group $\text{C}2/c$, is thermally stable up to $418\text{ }^\circ\text{C}$, and shows intense fluorescence properties with highly effective radiative transitions.

Key words: hydrothermal reaction; dinuclear complex; pyridine-carboxylic acid; fluorescence property